

French Republic

## Patent Specification

—  
Ministry of Industry

Application No. 146.064    No. 1,573,975

—  
International Classification: C 03 b 18/00

Industrial Property Service

**Title: Production of Float Glass Under a Protective Atmosphere**

Applicant: Erste Deutsche Floatglass GmbH & Co. OHG, Federal Republic of Germany

Filed March 29, 1968 at 9:34 a.m. in Paris

Granted June 2, 1969

(Official Bulletin of Industrial Property, No. 28 of July 11, 1969)

(Patent application filed in the Federal Republic of Germany on April 1, 1967,  
No. E 33.716 in the name of the applicant )

The invention relates to the continuous production of a sheet of ovenproof cut glass on a bath of tin or tin alloy kept under a protective atmosphere within a sealed furnace having only one feed opening and one output opening of the sheet. The protective gas is injected at different locations under moderate pressure and, by escaping through the inlet openings of the glass and output openings of the sheet, largely prevents the outside oxygen-charged atmosphere from penetrating through the latter.

In order to maintain the necessary overpressure, amounts of gas reaching several thousand m<sup>3</sup>/h must be supplied in present installations. However, it has proved impossible thus far, despite all the precautions taken to ensure sealing, to avoid any appearance of oxide on the tin bath, since oxygen still penetrates, although in reduced amount. At the employed temperatures this oxide is volatile and has a certain degree of solubility in the molten tin. Thermodynamic equilibrium is therefore present between the different phases.

By all appearances, dissolved tin oxide diffuses superficially in the glass floating on the bath. This would be the cause of a very troublesome phenomenon that specialists refer to as "bloom" and which is noted in particular when the glass is subjected to heat treatment, like quenching. In this case the face of the sheet resting on the bath is covered over a depth of up to 2 microns with a very fine glaze, which makes the glass unmarketable. The reason for this phenomenon is probably the fact that surface alteration of the composition by tin oxide

sufficiently modifies the expansion coefficient so that during heat treatment the differences in expansion and contraction cause the mentioned glaze.

In order to avoid this flaw it is necessary to remove over a depth of a few microns the lower face of the sheet in contact with the tin bath; polishing machines positioned at the output of the production line are employed to do this.

Apart from the fact that these polishing machines are costly and their use creates an additional operation, the mechanical work causes other surface flaws.

The applicant has found that the effect of bloom disappears almost completely and in all cases is sufficiently attenuated so that polishing of the sheet can be avoided, if at least 70% of a protective gas is introduced in the region of the rear wall, i.e., on the upstream end of the furnace. The extremely advantageous result of such a simple measure was unexpected and has not been entirely explained; it is possible that reinforcement of the gas stream directed downstream in the furnace more rapidly sweeps the tin oxide contained in the gas phase to the this end of the bath, thus reducing the tin oxide concentration in this phase, the shift in thermodynamic equilibrium between the gas and liquid phases reducing in turn the tin oxide content in the bath. According to the process of the invention, it will be advantageous to introduce up to 90% of the protective atmosphere through the rear end of the treatment furnace.

Employment of the invention does not require that the gas flow rate be increased; on the contrary, and this represents a second major advantage of the new process, it was found that this flow rate can be reduced. It is no longer necessary to modify the usual composition of a protective atmosphere. This atmosphere normally consists of a mixture of nitrogen and hydrogen in which the amount of hydrogen can reach about 12%; the gas introduced in the downstream end of the furnace is in principle more reducing and its hydrogen content reaches 8 to 10%; at the top or middle of the bath the generally adopted content is lower and can diminish to 0.5%.

The new process will be described in greater detail by means of the accompanying figure.

The molten glass 1 is diverted by a fore-hearth 2 through the slit formed by a controllable register 3 on a molten tin bath 4. The glass sheet 5 that forms on this bath is extracted downstream by means of transport rolls 7 positioned behind the tank 6. Devices not shown permit the temperature to be controlled along the bath and to obtain the desired profile so that upstream a sheet of glass of uniform thickness is formed, which is progressively cooled to a

plastic state and then reaches sufficient hardness to be extracted without damage at the output of the furnace, where the temperature is about 600°C.

The furnace is closed by a cover 8 which leaves only an inlet opening 9 for introduction of the molten glass and an output opening 10 for output of the sheet. In the depicted example, the space above the tin bath is separated by walls 11 and 12 into three zones I, II, III to facilitate heat regulation. Naturally the distribution of gas flow rate that characterizes the invention is not affected by this separation, since it is not sealed above the tin bath so that a gas stream is established from one zone to the next. In this depicted example each zone is provided with a feed line for protective gas, like 15, 16 and 17, which distributes the gas through orifices 15a, 16a and 17a. For a total consumption of about 1100 m<sup>3</sup>/h, one can inject into each zone flow rates of about:

Zone 1: 850 m<sup>3</sup>/h,

Zone 2: 120 m<sup>3</sup>/h,

Zone 3: 150 m<sup>3</sup>/h.

Provided that the combined flow rate does not exceed 30% of the total flow rate, the distribution of flow rate between lines 16 and 17 is not of critical importance; it can easily be determined according to the production circumstances.

### Summary

The object of the invention is:

1. An improvement to the continuous production of a sheet of flat, ovenproof cut glass on a metal bath kept under a protective gas atmosphere injected along the bath with low overpressure at different points of the vessel characterized by the fact that the proportion of total flow rate of the gas introduced in the region of the rear wall is at least equal to 70%;
2. Process according to 1, having at least one of the following characteristics:
  - a. The gas flow rate introduced upstream in the furnace reaches 90% of the total flow rate;
  - b. The protective gas is a mixture of nitrogen and hydrogen containing 0.5 to 12% hydrogen.

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

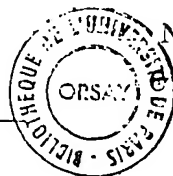
SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

## BREVET D'INVENTION

P.V. n° 146.064

Classification internationale :



N° 1.573.975

03 b 18/00

Fabrication de verre flotté sous atmosphère protectrice.

Société dite : ERSTE DEUTSCHE FLOATGLAS G.M.B.H. &amp; Co. O.H.G. résidant en République Fédérale d'Allemagne.

Demandé le 29 mars 1968, à 9<sup>h</sup> 34<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 2 juin 1969.

*(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 28 du 11 juillet 1969.)**(Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 1<sup>er</sup> avril 1967, sous le n° E 33.716, au nom de la demanderesse.)*

L'invention concerne la fabrication continue d'un ruban de verre poli au feu sur un bain d'étain ou d'un alliage d'étain maintenu sous une atmosphère protectrice à l'intérieur d'un four hermétique qui présente seulement une ouverture d'alimentation et une ouverture pour la sortie du ruban. Le gaz protecteur est injecté à différents emplacements sous une pression modérée et, en s'échappant par les ouvertures d'entrée du verre et de sortie de la feuille, il empêche, dans une large mesure, l'atmosphère extérieure chargée d'oxygène de pénétrer à travers ces dernières.

Pour maintenir la suppression nécessaire, il faut, dans les installations courantes, fournir des quantités de gaz qui atteignent plusieurs milliers de m<sup>3</sup>/h. Jusqu'ici il s'est cependant avéré impossible, en dépit de toutes les précautions prises pour assurer l'étanchéité, d'éviter toute apparition d'oxyde sur le bain d'étain car l'oxygène pénètre encore, ne fût-ce qu'en quantité réduite. Aux températures utilisées cet oxyde est volatil et présente une certaine solubilité dans l'étain fondu. Il y a donc équilibre thermodynamique entre les diverses phases.

Selon toutes les apparences, l'oxyde d'étain dissous diffuse superficiellement dans le verre qui flotte sur le bain. Ce serait la cause d'un phénomène très gênant que les spécialistes dénomment « bloom » et qui se remarque particulièrement lorsque le verre est soumis ensuite à un traitement thermique tel que la trempe. Dans ce cas, la face de la feuille qui a reposé sur le bain est couverte, sur une profondeur allant jusqu'à 2 microns, de très fines glaçures qui rendent le verre invendable. La raison de ce phénomène est probablement que l'altération superficielle de la composition par l'oxyde d'étain modifie suffisamment le coefficient de dilatation pour que, lors du traitement thermique, les écarts de dilatation et de contraction provoquent les glaçures mention-

nées. Pour éviter ce défaut, on est obligé d'enlever, sur une profondeur de quelques microns, la face inférieure de la feuille qui s'est trouvée en contact avec le bain d'étain; on emploie pour ce faire des polisseuses placées à la sortie de la ligne de fabrication.

Indépendamment du fait que ces polisseuses sont coûteuses et que leur utilisation crée une opération supplémentaire, le travail mécanique provoque d'autres défauts de surface.

La demanderesse a constaté que l'effet de « bloom » disparaît presque complètement, et en tous cas est suffisamment atténué pour que l'on puisse éviter de repolir la feuille, si l'on introduit au moins 70 % du gaz protecteur dans la région du pignon arrière, c'est-à-dire à l'extrémité amont du four. Le résultat extrêmement avantageux d'une mesure aussi simple était inattendu et n'est pas entièrement expliqué; il est possible que le renforcement du courant gazeux dirigé vers l'aval du four balaie plus rapidement l'oxyde d'étain contenu dans la phase gazeuse à cette extrémité du bain, et réduise ainsi la concentration en oxyde d'étain dans cette phase, le déplacement de l'équilibre thermodynamique entre les phases gazeuse et liquide abaissant à son tour la teneur en oxyde d'étain dans le bain. Suivant le procédé de l'invention, il sera avantageux d'introduire jusqu'à 90 % de l'atmosphère protectrice par l'extrémité arrière du four de traitement.

La mise en œuvre de l'invention n'exige pas que l'on augmente le débit gazeux; au contraire, et ceci constitue un deuxième avantage important du nouveau procédé, il s'est avéré que ce débit pouvait être réduit. Il n'est pas nécessaire non plus de modifier la composition habituelle de l'atmosphère protectrice. Cette atmosphère se compose normalement d'un mélange d'azote et d'hydrogène dans lequel la proportion d'hydrogène peut monter jusqu'à 12 %

environ; le gaz introduit à l'extrémité aval du four est en principe plus réducteur, et sa teneur en hydrogène atteint 8 à 10 %; en tête ou au milieu du bain la teneur adoptée en général est plus faible et peut descendre jusqu'à 0,5 %.

Le nouveau procédé sera décrit de façon plus détaillée à l'aide de la figure jointe.

Le verre fondu 1 est déversé par un avant-corps 2 à travers la fente formée par un registre réglable 3 sur un bain d'étain fondu 4. La feuille de verre 5 qui se forme sur ce bain est extraite, en aval, à l'aide de rouleaux de transport 7 placés derrière la cuve 6. Des organes non représentés permettent de régler la température le long du bain et d'obtenir le profil voulu pour que se forme, en amont du bain, une nappe de verre d'épaisseur uniforme qui se refroidit progressivement jusqu'à un état plastique puis, ensuite, atteint une dureté suffisante pour pouvoir être extraite sans dommage à la sortie du four où la température est de l'ordre de 600 °C.

Le four est fermé par un toit 8 qui ne laisse subsister que l'ouverture d'entrée 9, pour l'introduction du verre fondu, et l'ouverture de sortie 10 pour la sortie du ruban. Dans l'exemple figuré, l'espace existant au-dessus du bain d'étain est séparé par des parois 11 et 12 en trois zones I, II, III, pour faciliter la régulation thermique. Bien entendu, la répartition du débit gazeux qui caractérise l'invention n'est pas affectée par cette séparation car celle-ci n'est pas hermétique au-dessus du bain d'étain de sorte qu'un courant gazeux s'établit d'une zone vers la suivante. Dans l'exemple représenté, chaque zone est pourvue d'un conduit d'amenée de gaz protecteur tel que 15, 16 et 17 qui répartit le gaz par les orifices 15a, 16a et 17a. Pour une consommation totale

voisine de 1100 m<sup>3</sup>/h, on pourra injecter dans chaque zone des débits voisins de :

Zone 1 : 850 m<sup>3</sup>/h;

Zone 2 : 120 m<sup>3</sup>/h;

Zone 3 : 150 m<sup>3</sup>/h.

A condition que leur débit conjoint ne dépasse pas 30 % du débit total, la répartition du débit entre les conduits 16 et 17 n'a pas une importance critique; elle peut facilement être déterminée d'après les circonstances de fabrication.

#### RÉSUMÉ

L'invention a pour objet :

1° Une amélioration au procédé de fabrication continue d'un ruban de verre plat poli au feu sur un bain métallique maintenu sous une atmosphère de gaz protecteur injecté le long du bain, en faible surpression, en différents points de l'enceinte, caractérisée en ce que la proportion du débit total de gaz introduite dans la région du pignon arrière est au moins égale à 70 %;

2° Un procédé suivant 1° présentant l'une au moins des caractéristiques suivantes :

a. Le débit gazeux introduit en amont du four atteint 90 % du débit total;

b. Le gaz protecteur est un mélange d'azote et d'hydrogène contenant de 0,5 à 12 % d'hydrogène.

Société dite :

Société dite : ERSTE DEUTSCHE FLOATGLAS  
G.M.B.H. & Co. O.H.G.

Par procuration :

M. LE BARBIER

N° 1.573.975

Société dite :

Pl. unique

Erste Deutsche Floatglas G.m.b.H. & Co. oHG.

